

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-026547

(43)Date of publication of application : 25.01.2000

(51)Int.Cl.

C08F220/06  
C08F 2/00  
C08F 2/22  
C08F220/44  
C08F236/06

(21)Application number : 11-125608

(71)Applicant : GOODYEAR TIRE & RUBBER  
CO:THE

(22)Date of filing : 06.05.1999

(72)Inventor : MULLER PASCALE FRANCINE  
JEANNE

(30)Priority

Priority number : 98 72840 Priority date : 05.05.1998 Priority country : US

(54) CARBOXYLATED NITRILE RUBBER-BASED RUBBER LATEX WITHOUT EMULSIFIER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make it unnecessary to use an emulsifier in synthesizing carboxylated nitrile rubber.

SOLUTION: When synthesizing carboxylated nitrile rubber, the method of this invention is as follows: (1) initiating the terpolymerization of 1,3-butadiene, acrylonitrile and methacrylic acid in an aqueous polymerization medium by adding potassium persulfate and a co-initiator to potassium persulfate where the terpolymerization is initiated in a reactor in a state filled up to at least 60% of its capacity; (2) making the terpolymerization proceed at ca. 25-80° C until the solid content reaches ca. 20 wt.% to produce seed polymer latex; (3) adding additional 1,3-butadiene, acrylonitrile and potassium persulfate to the seed polymer latex for at least one hour to produce the second polymerization medium; (4) continuing the terpolymerization in the second polymerization medium for at least half an hour to produce carboxylated nitrile rubber latex.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-26547  
(P2000-26547A)

(43) 公開日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 F 220/06		C 0 8 F 220/06	
2/00		2/00	A
2/22		2/22	
220/44		220/44	
236/06		236/06	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号	特願平11-125608	(71) 出願人	590002976 ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバ ー・カンパニー THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY アメリカ合衆国オハイオ州44316-0001, アクロン, イースト・マーケット・ストリ ート 1144
(22) 出願日	平成11年5月6日 (1999.5.6)	(74) 代理人	100089705 弁理士 社本 一夫 (外5名)
(31) 優先権主張番号	0 7 2 8 4 0		
(32) 優先日	平成10年5月5日 (1998.5.5)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 乳化剤を含まないカルボキシル化ニトリルゴムラテックスゴム

(57) 【要約】

【課題】 カルボキシル化ニトリルゴムの合成における  
乳化剤の必要性を消去する。

【解決手段】 カルボキシル化ニトリルゴムの合成方法  
であって、(1) 水性重合媒質中での、1, 3-ブタジ  
エン、アクリロニトリル及びメタクリル酸の三元重合  
を、過硫酸カリウム及び過硫酸カリウムの共開始剤の添  
加によって開始する工程、ここで三元重合は少なくとも  
60%充填である反応器内で開始され、(2) 約25℃  
～約80℃の範囲内の温度で、少なくとも約20%の固  
体含量が達成されるまで三元重合を進行させて、シード  
ポリマーラテックスを製造する工程、(3) 追加の1,  
3-ブタジエン、アクリロニトリル及び過硫酸カリウム  
を該シードポリマーラテックスに少なくとも1時間にわ  
たって加えて、第2の重合媒質を製造する工程、並びに  
(4) 第2の重合媒質内で少なくとも0.5時間重合を  
継続させて、カルボキシル化ニトリルゴムラテックスを  
製造する工程を含む、前記の方法。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** カルボキシル化ニトリルゴムの合成方法であって、(1) 水性重合媒質中での、1, 3-ブタジエン、アクリロニトリル及びメタクリル酸の三元重合を、過硫酸カリウム及び過硫酸カリウム共開始剤の添加によって開始する工程、ここで三元重合は少なくとも60%満たされている反応器内で開始され、(2) 約25℃～約80℃の範囲内の温度で、少なくとも約20%の固体含量が達成されるまで三元重合を進行させて、シードポリマーラテックスを製造する工程、(3) 追加の1, 3-ブタジエン、アクリロニトリル及び過硫酸カリウムを該シードポリマーラテックスに少なくとも1時間にわたって加えて、第2の重合媒質を製造する工程、並びに(4) 第2の重合媒質内で少なくとも0.5時間重合を継続させて、カルボキシル化ニトリルゴムラテックスを製造する工程を含む、前記の方法。

**【請求項 2】** 少なくとも10 phmのアクリロニトリル及び少なくとも約4 phmのメタクリル酸が工程

(2) の三元重合中に存在し、そして少なくとも1約10 phmのアクリロニトリルが工程(3) のシードポリマーラテックスに加えられる、請求項1に記載の方法。

**【請求項 3】** 反応器が工程(2) の三元重合中に少なくとも60%満たされており、そして反応器が工程

(1) 及び工程(2) の間、少なくとも65%満たされており、過硫酸カリウムの共開始剤がメタ重亜硫酸ナトリウムであり、約20 phm～約40 phmのアクリロニトリル、約5～約9 phmのメタクリル酸及び51 phm～75 phmの1, 3-ブタジエンが工程(2) において三元重合され、約20 phm～約45 phmのアクリロニトリルがシードポリマーラテックスに工程

(3) において添加され、そして工程(2)、(3) 及び(4) の重合が約40℃～約70℃の範囲内の温度で実施される、請求項2に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は、一般にカルボキシル化ニトリルゴムラテックスの合成に関する。さらに詳細には、本発明は乳化剤を含まないカルボキシル化ニトリルゴムラテックスの製造に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** カルボキシル化ニトリルゴムラテックスは広い種類の産業用途において使用されている。例えば、カルボキシル化ニトリルゴムラテックスは、手袋／グローブ、不織布帛、マスキングテープ、ガasket、シール、接着剤、繊維結合剤、保護及び装飾コーティング、フォーム、紙コーティング、カーペット及び椅子張り、コンクリート及びビチューメン改質剤、糸及び織物改質剤及び他の一連の製品の製造において広く使用される。カルボキシル化ニトリルゴムは慣用的に乳化重合によって合成され、その間にアクリロニトリル、メタクリ

ル酸及び1, 3-ブタジエンは乳化剤の存在下に水性エマルジョン中で三元重合される。

**【0003】**

**【発明が解決使用とする課題】** 本発明の方法を利用して、乳化剤を含まないカルボキシル化ニトリルゴムラテックスが合成できる。このことは、多数の利点を提供する。例えば、そのような乳化剤を含まないラテックス中で製造されたゴム製品は残留乳化剤を含まない。このことは、残留乳化剤がアレルギー反応を起こすグローブのようないくつかの製品においての主要な利点である。乳化剤の非存在はまた、ラテックスと組み合わせて利用される洗浄水中に残留乳化剤が存在しないので、環境の見地からも有利である。不織布帛及びマスキングテープのような乳化剤を含まないラテックスで製造された製品はまた、水に対するより高い抵抗を有する利点を提供する。

**【0004】**

**【課題を解決するための手段】** 本発明は、さらに詳細にはカルボキシル化ニトリルゴラテックスの合成方法であって、(1) 水性重合媒質中での、1, 3-ブタジエン、アクリロニトリル及びメタクリル酸の三元重合を、過硫酸カリウム及び過硫酸カリウム共開始剤の添加によって開始する工程、ここで三元重合は少なくとも60%充满である反応器内で開始され、(2) 約25℃～約80℃の範囲内の温度で、少なくとも約20%の固体含量が達成されるまで三元重合を進行させて、シードポリマーラテックスを製造する工程、(3) 追加の1, 3-ブタジエン、アクリロニトリル及び過硫酸カリウムを該シードポリマーラテックスに少なくとも1時間にわたって加えて、第2の重合媒質を製造する工程、並びに(4) 第2の重合媒質内で少なくとも0.5時間重合を継続させて、カルボキシル化ニトリルゴムラテックスを製造する工程を含む、前記の方法を開示する。

**【0005】** 比較的低い固体含量を有するラテックスが必要な用途においては、本発明の方法の第3及び第4の工程を削除することも可能である。従って、本発明はさらに、カルボキシル化ニトリルゴラテックスの合成方法であって、(1) 水性重合媒質中での、1, 3-ブタジエン、アクリロニトリル及びメタクリル酸の三元重合を、過硫酸カリウム及び過硫酸カリウム共開始剤の添加によって開始する工程、ここで三元重合は少なくとも60%充满である反応器内で開始され、(2) 約25℃～約80℃の範囲内の温度で、少なくとも約20%の固体含量が達成されるまで三元重合を進行させて、カルボキシル化ニトリルゴムラテックスを製造する工程を含む前記の方法を開示する。

**【0006】** 本発明の、乳化剤を含まないカルボキシル化ニトリルゴムラテックスは新規な重合方法を利用して合成できる。この方法において、メタクリル酸、アクリロニトリル及び1, 3-ブタジエンは遊離基重合条件下

で水性エマルジョン内で三元重合される。これによって製造されるカルボキシル化ニトリルゴムは、1, 3-ブタジエンモノマー、メタクリル酸モノマー及びアクリロニトリルモノマーから誘導される繰り返し単位を含む。この1, 3-ブタジエンモノマー、メタクリル酸モノマー及びアクリロニトリルモノマーから誘導される繰り返し単位は、重合によって二重結合が消費される誘導元のモノマーと異なる。

【0007】本発明の方法の第1段階において、1, 3-ブタジエンモノマー、アクリロニトリルモノマー及びメタクリル酸モノマーの三元重合は水性媒質中で開始される。この工程が、少なくとも60%満たされている反応器内で実施されることが重要である。換言すれば、反応器の少なくとも60%が水並びに水に分散及び/または溶解している、水とモノマーの水性液体混合物で充填されていなければならない。従って、反応器の少なくとも60%が液体で満たされる。反応器が、少なくとも65%満たされているのが好ましく、そして反応器が少なくとも70%満たされているのがさらに好ましい。

【0008】重合が過硫酸カリウム及び過硫酸カリウム用共開始剤で開始されることが重要である。過硫酸カリウム共開始剤が、酸性条件下で活性である共開始剤であるべきである。メタ重亜硫酸ナトリウム (Sodium metabisulfite) は高度に好ましい過硫酸カリウム共開始剤の代表的な例である。メタ重亜硫酸ナトリウムが使用される場合には、それは約0.10:1〜約0.15:1の過硫酸カリウムへの比で使用される。

【0009】三元重合が開始された後、本発明の方法の第2工程において、少なくとも20%のモノマー転化率が実現されるまで、約25℃〜約80℃の範囲内である温度で該重合を進行させる。この方法工程の間、液体水性相は全反応器容量の少なくとも60%を維持しつづけるべきである。この三元重合が、反応器が少なくとも65%充填である間に実施されるのが好ましく、この三元重合が、反応器が少なくとも70%充填である間、実施されるのが最も好ましい。

【0010】本発明の方法の第2工程で実施される三元重合は、好ましくは約40℃〜約70℃の範囲内である温度で実施される。本発明の方法の第2工程において実施される三元重合が、約45℃〜約65℃の範囲内である温度で実施されるのが典型的にさらに好ましい。三元重合は好ましくは、約25〜約32%の範囲内の固体含量が達成されるまで実施されるのが好ましい。約27%〜31%の範囲内である固体含量が達成されるまで三元重合が実施されるのが典型的にさらに好ましい。

【0011】水性重合媒質は、少なくとも約10phm (初期重合工程に基づくモノマー100部あたりの部数) のアクリロニトリル及び少なくとも4phmのメタクリル酸 (残部のモノマーがブタジエン) を典型的に含

む。水性重合媒質が約20〜約40重量%のアクリロニトリル、5〜9重量%のメタクリル酸及び約51〜約75重量%の1, 3-ブタジエンを含むのが典型的に好ましい。水性重合媒質が約30〜約35重量%のアクリロニトリル、6〜8重量%のメタクリル酸及び約57〜約64重量%の1, 3-ブタジエンを含むのが典型的にさらに好ましい。

【0012】第2の重合媒質は通常、水性重合媒質内のモノマー及び水の全重量に基づき、約20〜53重量%のモノマーを含む。水性重合媒質が約25〜約50重量%のモノマーを含むのが典型的に好ましく、水性重合媒質が40〜45重量%のモノマーを含むのが最も好ましい。

【0013】初期重合工程において望ましい転化率が達成された後、追加の開始剤、1, 3-ブタジエン及びアクリロニトリルがシードポリマーラテックスに加えられる (ラテックスの固体含量をさらに増やすことが望ましい場合)。このことは、単に追加の開始剤及び追加のモノマーをシードポリマーラテックスに加えることによって達成できる。しかし、高い最終固体含量が望まれる場合には、シードポリマーラテックスを異なる重合反応器に移すことが一般に必要である。もちろん、これは、初期反応器が少なくとも60%充填であり、そして望まれる最終固体含量を達成するために要求される追加量のモノマーを収容するために必要な容量を有しないだろうからである。いくつかの場合には、シードポリマーラテックスをより小さいバッチに分けることが便利である。これらのバッチは、利用できる重合反応器が開始剤及びモノマーの追加の必要量を共に保持するのに十分小さくあるべきである。

【0014】一般に、装填された1, 3-ブタジエンモノマー及びアクリロニトリルモノマーの全量の約56%までが、本発明の方法の第3工程においてシードポリマーラテックス内に供給される (本発明の方法の第2工程において、44〜100%の1, 3-ブタジエンモノマー及びアクリロニトリルモノマーが、シードポリマーラテックス製造において重合される)。装填された1, 3-ブタジエンモノマー及びアクリロニトリルモノマーの全量の30〜50%が、本発明の方法の第3工程においてシードポリマーラテックス内に供給されるのが典型的に好ましい。装填された1, 3-ブタジエンモノマー及びアクリロニトリルモノマーの全量の約45〜50%が、本発明の方法の第3工程においてシードポリマーラテックス内に供給されるのが典型的に最も好ましい。追加のメタクリル酸は典型的に本発明の方法の第3工程においてシードポリマーラテックス内に装填されない (本発明の方法の第1工程において水性媒質内に100%のメタクリル酸が装填される)。

【0015】シードポリマーラテックス内に装填されるモノマー組成物は典型的に、10〜60重量%のアクリ

ロニトリル及び40～90重量%の1, 3-ブタジエンを含む。このモノマー装填物は好ましくは20～45重量%のアクリロニトリル及び55～80重量%の1, 3-ブタジエンを含む。このモノマー装填物は好ましくは30～40重量%のアクリロニトリル及び60～70重量%の1, 3-ブタジエンを含む。

【0016】カルボキシル化ニトリルゴム内の結合モノマーの比は、モノマーの重合速度における差異によって、ポリマーの合成において利用されるモノマー装填比から変動する。従って、カルボキシル化ニトリルゴムは異なる比の繰り返し単位を有することができ、これらはモノマー転化率が100%未満である場合にモノマー装填物内に利用された種々のモノマーから誘導される。装填組成物中に利用されるモノマーの比は変動でき、そしてもちろん合成されるカルボキシル化ニトリルゴムのために望まれる結合モノマーの比と共に変動する。

【0017】追加のモノマー及び追加の開始剤は典型的に、約1時間の時間にわたって連続的にシードポリマーラテックスに加えられる。追加のモノマー及び追加の開始剤が、少なくとも約2時間にわたってシードポリマーラテックスに連続的に加えられるのが通常好ましい。追加のモノマー及び追加の開始剤が、少なくとも約3時間の時間にわたってシードポリマーラテックスに連続的に加えられるのが典型的に最も好ましい。追加のモノマー及び開始剤が装填された後に、重合を少なくとも約0.5時間継続させるのが概して有利である。

【0018】t-ブチルメルカプタンのようなメルカプタンを、重合の第1または第2工程において連鎖移動剤として加えて、グローブ、不織布帛及びマスキングテープのようなある種の用途において必要とされる最終物理的性質を達成するために必要な機械的性質を達成することができる。第1工程において添加されるメルカプタンの量は典型的には0～約0.5 phmの範囲内であり、そして第2段階において加えられる量は典型的には0～約1 phmの範囲内である。0～約0.4 phmのメルカプタンが第1段階において加えられ、そして0～0.8 phmのメルカプタンが第2段階において加えられるのが通常好ましい。

【0019】望まれる程度のモノマー転化率及び固体含量が達成された後、ヒドロキノンのような慣用の停止剤を重合媒質に加えて重合を停止させることができる。しかし、重合は典型的には高いレベルの転化率が達成されるまで継続される。ほとんどの場合、達するモノマー転化率は少なくとも約75%であり、少なくとも約80%のモノマー転化率が好ましい。

【0020】重合が停止された後、エマルジョンから未反応のモノマーをストリップすることが一般に望ましい。このことは、水蒸気ストIPPINGのような慣用の技術を使用して達成される。なんらかのストIPPING操作が完了した後、抗酸化剤がニトリルゴム含有エマル

ジョンに加えられて、安定化されたカルボキシル化ニトリルゴムラテックスを製造することができる。

【0021】実際的に、いかなるタイプの抗酸化剤でもこの目的のために使用できる。例えば、ポリマーが酸化的に劣化する自動酸化過程を化学的に妨害することによって、酸化性攻撃にに対してポリマーをより非感受性にするのできるような抗酸化剤でも使用できる。さらに詳細には、抗酸化剤は鎖破断抗酸化剤、過酸化分解抗酸化剤、紫外線遮断剤、トリプレットクエンチャーまたは金属失活剤であり得る。

【0022】通常、約0.25 phm～約3 phmの抗酸化剤を添加して、望まれる程度の安定性を有するカルボキシル化ニトリルゴムラテックスを得る。約0.5 phm～2 phmの抗酸化剤を工程(1)において添加するのが一般に好ましい。ほとんどの場合、抗酸化剤が約1 phm～約1.5 phmの範囲内のレベルで存在するのがさらに好ましい。

【0023】本発明の方法によって製造されたカルボキシル化ニトリルゴムラテックスは多数の完成品を製造するために使用できる。例えば、これらのゴムが伝統的な用途、例えば手袋/グローブ、不織布帛、マスキングテープ、ガセット、シール、接着剤、繊維結合剤、保護及び装飾コーティング、フォーム、紙コーティング、カーペット及び椅子張り、コンクリート及びビチューメン改質剤、糸及び織物改質剤の製造のために使用し得ることが考えられる。さらに、蛋白質固定剤、電子用途(回路板のためのフォトレジスト、電池内、導電性塗料)、及びモレキュラー電子工学装置内のコンパウンドのようなさらに最近の用途。ニトリルゴムは典型的にこれらの製品を製造する際に使用される方法において典型的に硬化される。

【0024】本発明の実施がさらに以下の実施例によって例示され、これは本発明の範囲の代表であって、限定するものではない。他に示さない限り、全ての部及び百分率は重量によって与えられる。

#### 【0025】

【実施例1】この試験において、カルボキシル化ニトリルゴムラテックスを、乳化剤を含まない方法によって製造した。利用して手順において、2683 gの水、1.96 gのドデシル硫酸ナトリウム及び2 gのナフタレンスルホン酸ナトリウムを最初に、5リットルの容量を有する重合反応器内に装填した。反応器を前もって50℃の温度に設定し、そして攪拌速度を250 rpmに設定した。反応器内の水溶液が50℃に達したとき、360 gのアクリロニトリル及び80 gのメタクリル酸を反応器内に装填した。次に、0.96 gのメタ重亜硫酸ナトリウムを反応器内に装填した。メタ重亜硫酸ナトリウムを反応器内に装填した後、652 gの1, 3-ブタジエンを反応器内に供給した。次に、154 gの5重量%の過硫酸カリウム溶液を反応器に装填した。

【0026】1.5時間の重合時間の後、ラテックスは9～10%の固体含量に達し、そして反応器温度を55℃に設定した。追加の3.5時間の重合時間（5時間の全重合時間）の後、ラテックスは25%の固体含量に達し、そして反応器温度をさらに60℃に上昇させた。追加の1.5時間の重合時間（6.5時間の全重合時間）の後、ラテックスは27%の固体含量に達し、そして反応器温度をさらに63℃に上昇させた。追加の3時間の重合時間（9.5時間の全重合時間）の後、ラテックスは27%の理論固体含量に達した。このラテックスはもちろ

【0027】続く重合において、3085gのシードポリマーラテックスを、5リットルの容量を有する重合反\*

\* 応器内に装填した。反応器温度を前もって55℃に設定し、そして攪拌速度を250rpmに設定した。次に144gのアンモニア10%溶液を反応器内に装填し、ラテックスが55℃に加熱される間に中和が起こった。55℃に達した後、258gのアクリロニトリル、469gの1,3-ブタジエン及び120gの過硫酸カリウム5重量%溶液を連続的に3時間にわたって反応器内に装填した。追加時間の終わりに（3時間後）、ラテックスは34～36%の固体含量に達した。追加の0.5時間の重合時間の後、温度は60℃に達し、そしてその1時間後、温度を再度63℃に上げた。次に、重合を63℃で追加の3時間継続させた。

【0028】ある代表的な態様及び詳細を本発明を例示するために示してきたが、本技術における当業者には、本発明の範囲ない逸脱することなく、種々の変更及び修正がさし得ることは明らかである。

フロントページの続き

(71)出願人 590002976  
1144 East Market Street,  
Akron, Ohio 44316-  
0001, U. S. A.

(72)発明者 パスカル・フランシーヌ・ジャンヌ・ミュー  
ラー  
フランス共和国 78830 ビュリオン, リ  
ュー・ド・ラキズィスィオン 275